

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-204250

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)9月8日

G 03 C

1/02
1/12A-8205-2H
8205-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全25頁)

④ 発明の名称 色素を含有する(110)面ハロゲン化銀写真感光材料

② 特 願 昭61-47906

② 出 願 昭61(1986)3月4日

⑦ 発 明 者	中 山	知 是	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑦ 発 明 者	須 田	美 彦	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑦ 発 明 者	星 野	裕 之	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑦ 発 明 者	松 坂	昌 司	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑦ 発 明 者	吉 沢	友 海	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑦ 出 願 人	小西六写真工業株式会 社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号			

明 細 書

1. 発明の名称

色素を含有する(110)面ハロゲン化銀写真
感光材料

2. 特許請求の範囲

ハロゲン化銀写真乳剤に於て、実質的に臭化銀または沃臭化銀からなる(110)面を有するハロゲン化銀粒子を含有し、且つ炭素原子を窒素原子とテルル原子で置換んで構成する5員複素環を有する増感色素の少くとも1種で増感されたハロゲン化銀乳剤を含んで構成されたハロゲン化銀乳剤層を少くとも1層有してなるハロゲン化銀写真感光材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関り、詳しくは該感光材料の乳剤層に含まれるハロゲン化銀粒子の結晶面と結晶表面に吸着する増感色素を規制したハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【従来技術】

近年写真用のハロゲン化銀乳剤の写真特性に対して、高感度、優れた粒状性、高鮮鋭性、低いカブリ濃度、高い最高濃度等、極めて高い水準のものが要求されるに至った。これらの特性の向上は乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の光に対する感度をいかに高めるかに帰着する。即ち高感度に粒子を整えることができれば所要の感度の感光材料を得るためのハロゲン化銀粒子を微細化することが可能となり、その面質、カブリ等を改善し得ることは周知の通りである。従来高感度化の要請は主として沃臭化銀乳剤を用いるネガ用感光材料に対するものであったが、最近では比較的低感度でよしとされてきたカラーペーパー用等の塩化銀乳剤を用いた感光材料にもプリント作業の能率向上等のため強く高感度化が求められており、種々のハロゲン化銀組成を有するハロゲン化銀粒子に適用しうる高感度化技術の開発が続けられている現状である。

これらの粒子を調製する方法としては、従来からアンモニア法、中性法、酸性法等のpH条件、

pAg条件を制御する方法、混合法としてはシング
ルジェット法、ダブルジェット法等が知られてい
る。

これらの公知技術を基礎にして、更に高感度、
微細粒状性、高鮮鋭度、低カブリを達成するため
より精緻な技術手段が開発され、沃臭化乳剤におい
ては、晶癖、粒度分布はもとより、個々のハロゲ
ン化銀粒子内での沃化銀素の濃度分布まで制御さ
れた乳剤が研究されている。

上述のような高い写真性能を達成するための最
も正統的な方法はハロゲン化銀粒子の量子効率を
高めることであるが、量子効率を理論的に計算し
粒度分布の影響を考察した研究が、例えば写真の
進歩に関する1980年東京シンポジウムの子稿集
"インターラクションズ ビトウィーン ライト
アンド マテリアルズ フォー フォトグラフィック
アプリケーションズ" 91頁に記載されている。

この研究によれば粒度分布を狭くした単分散乳
剤を用いることが量子効率を向上させるのに有効
であることが示唆されている。更に粒子形成後に

行なわれる化学増感の工程において、低いカブリ
を保ったまま効率良く高感度を達成するためにも
単分散乳剤が有利であると考えられる。

工業的に単分散乳剤をつくるためには、特開昭
55-48521号に記載されているように厳密なpAg及
びpHの制御のもとに、理論上求められた銀イオ
ン及びハロゲンイオンの反応系への供給速度の制
御及び十分な攪拌が必要とされる。こうした条件
下で製造されるハロゲン化銀粒子は立方体、8面
体、14面体のいずれかの形状を有しているいわゆ
る正常晶から成っており、高感度化し得ることが
知られている。

また、更に高感度を得られるハロゲン化銀粒子
として特願昭59-158111号には、それぞれ(110)面
を有する沃臭化銀粒子が開示されており、また特
公昭55-42737号には、よりカブリの少ないものと
して(110)面を持つ雙12面体の塩臭化銀粒子を含
む写真乳剤が開示されている。

また、特開昭60-222842号には、よりカブリの
少ないものとして、表面が沃臭化銀からなる(110)

-3-

結晶面であるハロゲン化銀粒子が開示されている。

前記のようにハロゲン化銀粒子の結晶面と写真
特性の関係は甚だ深いものがあり、更に増感色素
の吸着面として決定的影響があると思われ、その
間に潜んでいる関係を更に詳細に検討することによ
って更に優れた特性を示すハロゲン化銀乳剤が開
発される可能性を有している。

一方、分光増感に用いる増感色素についても従
来数多くの検討改良が行われ、酸素、イオウ、セ
レン等の酸素族元素及び窒素を同じ環中に含む増
感色素はハロゲン化銀写真の分野で広く用いら
れてきた。特開昭60-78444号および特開昭60-78445号
に記載されているように、核中原子をテルルで置
換することにより吸収最大の深色効果によるシフ
トを生成でき、良好な増感性を与える。しかしな
がら、色素母核の両方の窒素共にそれぞれアルキ
ル基を導入すると、添加剤との相互作用の影響を
受け易く、使用条件が限られたり、色汚染が起る欠
点がある。また、色素母核の両方の窒素にそれぞれス
ルホアルキル基、アルキル基を導入すると難溶性

-4-

のため、ジメチルホルムアミドあるいはフッ化ア
ルコールといった特殊な溶媒を用いなければなら
ないことと、溶解のための溶媒量が増えることから、
最近の高速塗布には不適である。

さらに色素母核の両方の窒素共にそれぞれスル
ホ基を導入すると、水溶性が付与され、又、処理後
の抜けを改良する効果が著しいが一方で、色素の
脱着を促進して経時保存において感度を低下せし
めたり、高温高湿条件で保存した場合では感度の
低下やかぶりの増加、乳剤層間の拡散現象が現わ
れる。また乳剤塗布溶液において感度変化をもた
らすという欠点が見い出された。

そこでこれら欠点の改良が望まれた。

更に画質向上薄膜化及び資源節約の面からの省
銀化に於て、ハロゲン化銀結晶の(110)面、(111)面
からなるハロゲン化銀粒子では最大濃度が充分で
なく、この点についての改良が望まれている。

(発明の目的)

本発明の目的は、省銀化を行なう上での上記の
問題点を克服することにある。即ち、感度を低下さ

せることなく最高強度の増加を達成しうるハロゲン化銀写真感光材料の提供にある。

(発明の構成)

前記本発明の目的は、ハロゲン化銀写真乳剤に於て、実質的に臭化銀または沃臭化銀からなる(110)面を有するハロゲン化銀粒子を含有し、且つ炭素原子を窒素原子とテルル原子で差挟んで構成する5員複素環を有する増感色素の少くとも1種で増感されたハロゲン化銀乳剤を含んで構成されたハロゲン化銀乳剤層を少くとも1層有してなるハロゲン化銀写真感光材料によって達成される。

次に本発明を詳しく説明する。

本発明に係わるハロゲン化銀粒子はミラー指数(110)で定義される実質的に臭化銀、沃臭化銀からなる結晶面を有する粒子である。

粒子の表面には(110)面のほかに(100)面、(111)面等が存在してもかまわないが、全表面積に対する(110)面の割合が、20%以上であることが好ましく、80%以上であることが特に好ましい。

また(110)面の存在やその割合については、電子

顕微鏡を用いた方法や色素吸着法によって知ることができる。

本発明のハロゲン化銀乳剤には、(110)面を有したハロゲン化銀粒子が30wt%以上であることがより好ましく、50wt%以上であることがより好ましい。

本発明に係わるハロゲン化銀粒子の全体的組成においては、実質的に臭化銀または沃臭化銀である、即ち本発明の効果を阻害しない範囲で、臭化銀および沃化銀以外のハロゲン化銀、例えば、塩化銀を含有してもよいが、粒子表面に於ては塩化銀が存在しないことが好しい。

具体的には全体的組成に於て塩化銀の場合、その比率は5モル%以下であることが望ましく、1モル%以下であることが更に望ましい。

本発明に係わるハロゲン化銀粒子の沃化銀の比率は、好ましくは0~40モル%で、0~20モル%の範囲が更に好ましく、0~15モル%の範囲が特に好ましい。

本発明に係るハロゲン化銀粒子は、ハロゲン化

-7-

銀組成の異なった層もしくは相が複数のもので、例えばコア及び複数のシェル層からなるコア/シェル型ハロゲン化銀粒子であってもよい。複数相の粒子内部のハロゲン化銀組成は塩化銀、臭化銀などを含んでいてもよい。またハロゲン化銀組成は各相内で均一であっても、連続的に他相へ変化するものであってもよい。

本発明に係わるハロゲン化銀の好ましい形態は粒子内部に高沃化銀を有するものである。すなわち、粒子表面の沃化銀含有率より沃化銀含有率の大きいシェル(複数であってもよい)もしくはコアを粒子内部に有するハロゲン化銀粒子である。

本発明に係るハロゲン化銀粒子の粒径は特に制約はなく、好ましくは0.1~3.0 μ mの範囲で本発明は少なくとも有効である。なお、本明細書において、ハロゲン化銀の粒径は、その体積に等しい立方体の一辺の長さで表される。

本発明に係るハロゲン化銀粒子は通常ゼラチン等の分散媒に分散された形態、すなわち乳剤と称される形態で製造され、また用いられる。このと

-8-

きの該粒子の群の粒径分布は単分散でも多分散でも、またこれらを混合してなる分布でもよく、用途等に応じて適宜選択することができる。

本発明の如く、粒子表面が(110)結晶面を有した実質的に臭化銀または沃臭化銀からなるハロゲン化銀粒子を含有したハロゲン化銀写真乳剤を用いることによって、従来の(110)結晶面を有さない臭化銀乳剤または沃臭化銀乳剤では得ることのできなかった種々の写真乳剤としての利点を得ることができるようになった。

例えば、① (111)面及び/または(100)面を有する臭化銀乳剤または沃臭化銀乳剤に比べてカブリを抑えることができる。

② (111)面及び/または(100)面を有し(110)面を含みぬ臭化銀乳剤または沃臭化銀乳剤に比べて高い感度を得ることができる。

③ (111)面及び/または(100)面を有したハロゲン化銀乳剤とは全く異なった分光増感能を有する。例えば分光増感したときの分光感度スペクトルを矩形化しうる。したがって、色再現性が著しく改

-9-

-303-

-10-

良されたり、混色防止を著しく改良したりすることができる。

④ 分光感度スペクトルが矩形化されるため、環境温度によって波長がシフトしやすいLED（発光ダイオード）を用いて露光しても安定な露光を行うことができる。

本発明に係る(110)面を有するハロゲン化銀粒子を製造するには、特開昭60-222842号あるいは特願昭59-158111号に開示される方法を用いることができる。

すなわち、特開昭60-222842号では、ハロゲン化銀粒子表面が、実質的に臭化銀または沃臭化銀からなるハロゲン化銀写真乳剤の製造方法において、親水性保護コロイド及び(110)結晶面の発達を促進する化合物とが共存する水媒体中で、ハロゲン化銀粒子成長を行なうことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤の製造方法によって(110)面を有するハロゲン化銀粒子を製造し得ることが示されている。

(110)結晶面の発達を促進する物質(以下結晶制

御化合物と称す)の明確な化学的分類は全く不可能であるが、具体的にはメルカプトアゾール類が好ましく、特にメルカプトテトラゾール類、メルカプトチアジアゾール類が好ましい。

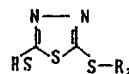
更に具体的には、下記の一般式(I)~(V)で表わされる化合物が好ましい。

(I)



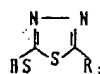
式中、R₁は水素原子、置換されてもよいアルキル基(総炭素数15以下)、置換されてもよいアリール基(総炭素数20以下)、ヘテロ環基を表わす。

(II)



式中、R₂は水素原子、または置換してもよいアルキル基(総炭素数12以下)を表わす。

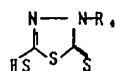
(III)



式中、R₃としては、置換されてもよいアルキル基(総炭素数10以下)または置換されてもよいアミノ基(総炭素数10以下)を表わす。

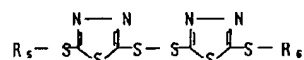
-11-

(IV)



式中、R₄としては、置換されてもよいアルキル基(総炭素数10以下)または置換されてもよいアリール基(総炭素数10以下)である。

(V)



式中、R₅、R₆は、置換されてもよいアルキル基(総炭素数10以下)または置換されてもよいアミノ基を表わす。

結晶制御化合物(I)~(V)は、ハロゲン化銀粒子の形成が完了する前(オストワルド熟成完了前も含む)までであれば、どの時期に添加してもよい。ここで、粒子形成の期間には銀イオン及びハロゲンイオンを添加し始めてから、生成した沈澱胚種の中から選ばれた胚種を中心に結晶核が発生する期間(核生成の期間)とそれに続いて新しい結晶核が実質的に発生しないで粒子が成長してゆく期間(粒子成長の期間)とがある。

-13-

-12-

好ましくは、ハロゲン化銀粒子成長中に添加する。特に、核生成(核形成)完了以降、粒子成長の完了前に結晶制御化合物(I)~(V)を添加すると、多量の微粒子の生成を制限する上で好ましい。また、逆に、核生成時もしくはそれ以前に、結晶制御化合物(I)~(V)を用いると、微粒子からなるハロゲン化銀粒子を調製しえる点で好ましい。

結晶制御化合物(I)~(V)は、あらかじめ反応容器中に存在させておいてもよし、また、沈澱開始以降に添加してもよい。このとき、直接添加してもよいし、水、有機溶媒(例えば、メタノール、エタノールなど)などの溶媒からなる溶液として添加してもよい。

また結晶制御化合物(I)~(V)は単独で反応容器へ添加してもよいし、また、銀供給溶液(例えば、硝酸銀水溶液)やハロゲン供給溶液(例えばハロゲン化物水溶液)と共に反応容器へ添加してもよい。結晶制御化合物(I)~(V)を添加する場合には、連続的に添加しても、間欠的に添加してもよい。ハロゲン化銀粒子の表面積の増加に応じ

-304-

-14-

て、本発明の結晶制御化合物の量を増加（例えば、溶液の添加量を増加させたり、濃度を高くさせたり）させると、結晶面を効果的にコントロールする上で好ましい。

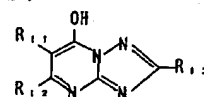
本発明の(110)面を有したハロゲン化銀粒子の(110)面の占める割合については、結晶制御化合物(I)~(V)の添加量を変えることによって、容易にその割合を変更することができる。例えば、結晶制御化合物(I)~(V)の添加量の増加につれて(110)面の割合が増大し後述の添加量の領域において(110)面の割合が極大となり、更に結晶制御化合物の添加量を後述の範囲をこえて多くすると(100)面の(110)面に対する割合が増加する。

結晶制御化合物(I)~(V)の添加量は、使用する化合物の種類、乳剤の調製条件、ハロゲン組成、粒子サイズなどの諸条件により異なるが、ハロゲン化銀1モル当り $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルがより好ましく、特に $3 \times 10^{-4} \sim 6 \times 10^{-3}$ モルが好ましい。

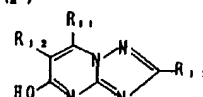
一方、特願昭59-158111号には、(110)面を有す

る臭化銀或は沃臭化銀粒子を製造する方法として、保護コロイドの存在下で水溶性銀塩溶液と水溶性ハロゲン化物溶液とを混合してハロゲン化銀粒子を形成させる工程において、全ハロゲン化銀の少なくとも30モル%が生成する期間乳剤のpAgを8.0~9.5の範囲に制御し、かつ、この期間に結晶制御化合物として一般式(VI),(VII),(VIII)または(IX)で表わされる化合物および一般式(X)で表わされる繰り返し単位を有する化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を上記乳剤中に含有させることを特徴とする方法が示される。

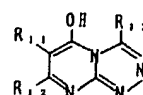
一般式(VI)



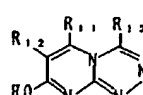
一般式(VII)



一般式(VIII)

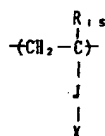


一般式(IX)



-15-

一般式(X)



式中、 $R_{1,1}$, $R_{1,2}$ および $R_{1,3}$ は同じでも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アミノ基の誘導体、アルキル基、アルキル基の誘導体、アリール基、アリール基の誘導体、シクロアルキル基、シクロアルキル基の誘導体、ノルカプト基、ノルカプト基の誘導体または $-\text{CONH}-R_{1,4}$ ($R_{1,4}$ は水素原子、アルキル基、アミノ基、アルキル基の誘導体、アミノ基の誘導体、ハロゲン原子、シクロアルキル基、シクロアルキル基の誘導体、アリール基またはアリール基の誘導体を表わす。)を表わし、 $R_{1,5}$ は水素原子またはアルキル基を表わし、 $R_{1,1}$ と $R_{1,2}$ は結合して環（例えば、5~7員の炭素環、複素環）を形成してもよく、Xは一般式(VI),(VII),(VIII)または(IX)で表わされる化合物から水素原子1箇所を除いた一面の基（例えば前記一般式(VI)ないし(IX)におけ

-17-

-16-

る $R_{1,1} \sim R_{1,5}$ またはOH部分から水素原子1箇所を除いたもの)を表わし、Jは2箇の連結基を表わす。

本製造方法における結晶制御化合物(VI)~(X)の添加量は、所望のハロゲン化銀粒径、乳剤の温度、pH、pAg、沃化銀含有率等の製造条件によって異なるが、生成する全ハロゲン化銀1モル当り $10^{-5} \sim 2 \times 10^{-1}$ モルの範囲が好ましい。尚、テトラザインデン化合物が一般式(X)で表わされる単位を有する化合物である場合には、テトラザインデン部分のモル数をもって、添加量とする。

結晶制御化合物(VI)~(X)の添加方法としては予め保護コロイド溶液中に添加しておく方法、ハロゲン化銀粒子の成長につれて徐々に添加する方法、これらを合わせて行う方法等がある。

本製造方法において、前記結晶核を中心に成長し、その大きさ、粒子分布が定まり、爾後の乳剤粒子形成の形成中心となる原始結晶粒子(種粒子)から成る種乳剤を使用し、その粒子表面に更にハロゲン化銀を生成させて粒子を成長させてもよい。種粒子を用いる場合、そのハロゲン化銀組成は本発

-305-

-18-

明に係るハロゲン化銀粒子を形成しうる範囲であればよい。

前記pAgの制御の期間は、ハロゲン化銀が生成する期間内であれば任意であり、ハロゲン化銀生成工程の初めでも中途でもまた終りでもよい。また、この期間は連続した期間であることが好ましいが、本発明の効果を阻害しない範囲で断続的であってもよい。この期間におけるpAgは好ましくは8.0~9.5であり、更に好ましくは8.4~9.2である。そしてこの期間、乳剤のpHは7~10の範囲に保つことが好ましい。この期間外のハロゲン化銀のpAgは4~11.5の範囲が適当であり、好ましくは6~11の範囲であり、pHは2~12の範囲が適当であり、好ましくは5~11の範囲である。

本製造方法において、ハロゲン化銀を生成させるハロゲン化銀粒子を形成させる工程は、アンモニアの存在下において、アンモニア性硝酸銀水溶液とハライド水溶液とをダブルジェット法で添加することが好ましい。また、この粒子成長過程において、新たな結晶核が発生しないように銀およ

びハライド溶液を添加することがこのましい。

本製造方法の特徴は、特願昭59-158111号で述べられているように、単分散性のすぐれたハロゲン化銀乳剤を供給し得ることにある。

以上、本発明に係る(110)面を有するハロゲン化銀粒子の製造方法の概略を述べたが、詳細は特開昭60-222842号、特願昭59-158111号により知ることができる。

本発明に係る(110)面を有するハロゲン化銀粒子は、ハロゲン化銀粒子形成または物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、クリウム塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩または鉄錯塩、金塩または金錯塩などを共存させてもよい。また、それらの添加量は目的とする感光材料に応じて少量でも多量でもよい。

粒子形成後の乳剤から可溶性塩類を除去するためにはゼラチンをゲル化させて行うヌーデル水洗法を用いてもよく、また無機塩類、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー(例えばポリスチ

-19-

レンスルホン酸)、あるいはゼラチン誘導体(例えばアシル化ゼラチン、カルバモイル化ゼラチンなど)を利用した沈降法(フロキュレーション法)を用いてもよい。

そして、本発明の好ましいハロゲン化銀粒子の態様としては、該粒子の表面近傍に沃化銀を0~4モル%含み、それより内部に沃化銀を2~15モル%含むハロゲン化銀であることである。

本発明に於てコア/シェル型ハロゲン化銀粒子を有するハロゲン化銀乳剤を用いる場合には、単分散性のハロゲン化銀粒子をコアとして、これにシェルを被覆することによって製造してもよい。

前記コアの単分散性のハロゲン化銀粒子を製造するには、pAgを一定に保ちながらダブルジェット法により所望の大きさの粒子を得ることができ、例えば、単分散性のハロゲン化銀乳剤は、特開昭54-48521号公報に記載されている方法を適用することができる。例えば、沃臭化カリウムゼラチン水溶液とアンモニア性硝酸銀水溶液とをハロゲン化銀種粒子を含むゼラチン水溶液中に添加速度

-20-

を時間の関数として変化させて添加する方法によって製造する。この際、添加速度の時間関数、pH、pAg、温度等を適宜に選択することにより、高度の単分散性のハロゲン化銀粒子を得ることができる。

上記のコア/シェル型ハロゲン化銀粒子の製造方法については、例えば、西独特許1,189,290号、英国特許1,027,146号、特開昭57-154232号、特公昭51-1417号等の記載を参照できる。

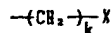
次に本発明に係る増感色素について説明する。

該増感色素は窒素原子を環構成として有する複素環核を2つ有し、該複素環核の少なくとも一方は炭素原子を挟んで該窒素原子及びテルル原子を環構成原子として有する5員複素環核であり、かつ、該2つの窒素原子に下記一般式[A]及び[B]で示される基がそれぞれ結合していることを特徴とする。

一般式[A]



一般式[B]



式中、XおよびZは水素原子或はカルボキシ、ヒド

-21-

-306-

-22-

ロキシ、カルバモイル、スルファモイルおよびスルホ等の各基を表すが、XとZが同時にスルホ基であることはない。j及びkは0~18の整数を表す。

あるいは、該増感色素が、炭素原子を挟んで窒素原子及びテルル原子を環構成原子として有する5員複素環核を少なくとも1つの基本核として有し、かつ、下記一般式〔C〕で示される基を窒素原子に結合して有する増感色素を有することを特徴とする。

一般式〔C〕



式中、lは1~18の整数を、mは1~4の整数を、Mは水素原子、アルカリ金属原子、有機アンモニウムまたは電子を表す。

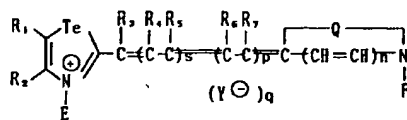
一般式〔C〕で表される基は、前述の炭素原子を挟んで窒素原子及びテルル原子を環構成原子として有する5員複素環中の環構成原子たる窒素原子に結合していてもよいし、他の窒素原子(例えば他の基本核中の窒素原子)に結合していてもよいし、両者の窒素原子に結合していてもよい。

-23-

(ii) 共同して、テルル及び窒素を含む環に融合する環(好ましくは5~6員)を完成する原子群であり、好ましくは該テルル及び窒素を含む環に直接融合する芳香族環または該テルル及び窒素を含む環に融合した非芳香族環に融合する芳香族環を完成する原子群である。

本発明の写真感光材料に用いる好ましいシアニン色素は下記一般式〔I〕で表される。

一般式〔I〕



式中、R₁及びR₂は一般式〔B〕と同義である。

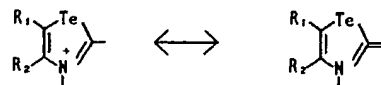
R₃、R₄、R₅およびR₆は各々水素原子、アルキル、アラルキル、アリール、ヘテロ環、シアノ、アミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルコキシ、アリールオキシの各基または酸性の核を表す。

R₃とR₅もしくはR₄とR₆は共同して5~6員環を形成してもよい。

炭素原子を挟んで窒素原子及びテルル原子を環構成原子として有する5員複素環核として、好ましいものとしてはテルルアゾリウム核(共鳴極限構造としてテルルアゾリン核を含む)が挙げられる。

テルルアゾリウム核の中でも好ましいのは下記一般式〔D〕で示される。

一般式〔D〕



式中、R₁及びR₂は

(i) 各々、水素原子または置換されていてもよい1価の基であり、少なくとも一方はそれぞれ置換されてもよいアルキル基またはアリール基であり、好ましくは各々、水素原子またはそれぞれ置換されてもよいアルキル基もしくはアリール基で、少なくとも一方はそれぞれ置換されてもよいアルキル基もしくはアリール基である。

または

-24-

R₂は水素原子、アルキル、アラルキル、アリール、シアノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルコキシ、アリールオキシの各基を表し、Fと共同して5~6員環の縮合複素環を形成してもよい。

Qは5~6員の含窒素複素環の核を完成する原子群を表し、Y[⊖]は対アニオンをqは0またはイオン電荷を合わせるための正の整数を表す。

nおよびpは0または1を、sは1または2を表し、E及びFは、前記一般式〔A〕、〔B〕で記述される基であるか、あるいは、X及びZはそれぞれ置換されてもよいアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を表すが、X及びZの少なくとも1つは

$-(CH_2CH_2O)_m (CH_2)_l SO_3M$ である。

ここにl、m及びMは一般式〔C〕におけるものと同義である。

R₁およびR₂によって完成される5~6員環は例えばベンゼン、ナフタレン、チオフェン、ベンゾチオフェン、フラン、ベンゾフランおよびピリジン等の5~6員芳香族環が代表的である。

これら芳香族5~6員環は置換されてもよい。

-25-

-307-

-28-

置換基としては、ヒドロキシ、ヒドロキシアルキル基(例えばヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル等の各基)、アルキル基(例えばメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル等の各基)、アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、 β -メトキシエトキシ、 γ -カルボキシプロピルオキシ等の各基)、アリールオキシ(例えばフェノキシ、p-クロルフェノキシ等の各基)、アリール基(例えばp-トリル、フェニル等の各基)、ハロゲン原子(例えばクロル、フッ素、ブロム等の各原子)、トリフルオロメチル基、アミノ基(例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の各基)、シクロアルキル基(例えばシクロヘキシル基)、シアノ基、カルバモイル基(例えばカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル基、N,N-ジエチルカルバモイル等の各基)、アルコキシカルボニル基(例えばエトキシカルボニル基)およびアルキルチオ基(例えばメチルチオ基)等の各基があげられる。

Qは次のものから選択されることが好ましい。即ち、ベンゾテルアゾリニリデン、ナフトテルアゾリニリデン、2-または4-ピリジリデン、イミダゾ

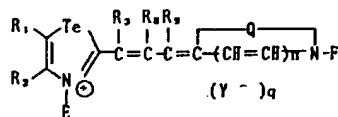
リピリジリデン、2-または4-キノリニリデン、1-または3-イソキノリニリデン、ベンゾキノリニリデン、チアゾロキノリニリデン、イミダゾキノリニリデン、3H-インドリリデン、1Hまたは3H-ベンズインドリリデン、オキサゾリニリデン、オキサゾリジニリデン、ベンズオキサゾリニリデン、ナフトオキサゾリニリデン、オキサジアゾリニリデン、チアゾリジニリデン、フェナントロチアゾリニリデン、アセナフトチアゾリニリデン、チアゾリニリデン、ベンゾチアゾリニリデン、ナフトチアゾリニリデン、テトラヒドロベンゾチアゾリニリデン、ジヒドロナフトチアゾリニリデン、チアジオキサジリニリデン、セレンアゾリジニリデン、セレンアゾリニリデン、ベンゾセレンアゾリニリデン、ナフトセレンアゾリニリデン、セレンアジアゾリニリデン、ピラゾリリデン、イミダゾリニリデン、イミダゾリジニリデン、ベンズイミダゾリニリデン、ナフトイミダゾリニリデン、ジアゾリニリデン、テトラゾリニリデン、およびイミダゾキノキサリニリデンの族。

好ましい形において一般式〔I〕を満足する本

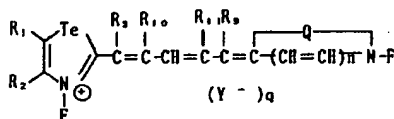
-27-

発明のシアニン色素は下記一般式〔II〕、〔III〕、〔IV〕および〔V〕で表される。

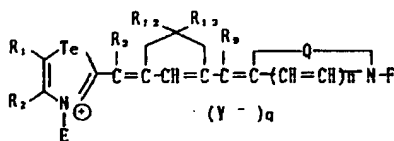
一般式〔II〕



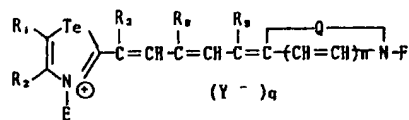
一般式〔III〕



一般式〔IV〕



一般式〔V〕



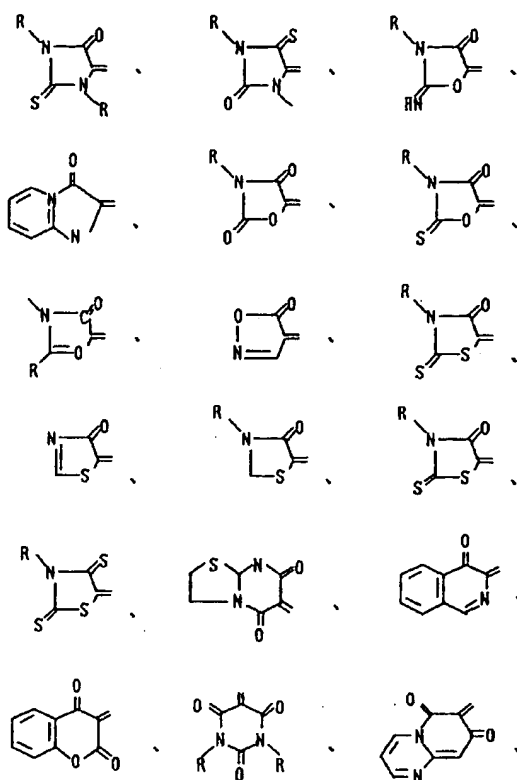
式中 R_1 、 R_2 、 E 、 F 、 Q 、 n 、 q および Y^- は前記一般式〔I〕と同義である。

R_3 および R_4 は各々独立に水素原子、アルキル(例えばメチル、エチル、プロピル等の各基)、アラキ

ル(例えばベンジル、フェネチル等の各基)、アリール(例えばフェニル基)、ヘテロ環(例えばチエニル、フリル等の各基)、シアノ基、置換アミノ(例えばジメチルアミノ、アニリノ等の各基)、アルキルチオ(例えばメチルチオ基)、アリールチオ(例えばフェニルチオ基)等の各基およびアリールオキシ基(フェノキシ基)を表す。

R_5 は水素原子、アルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル等の各基)、アラキル基(例えばベンジル、フェネチル等の各基)、ハロゲン原子(例えばフッ素、クロル等の各原子)、置換アミノ基(例えばジメチルアミノ、テトラメチレンアミノ、アニリノ等の各基)、アリール基(例えばフェニル基)、複素環基(例えばチエニル、フリル等の各基)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ基)、アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ等の各基)および酸性核基を表す。

R_6 および R_7 は各々独立に水素原子、アルコキシ(例えばメトキシ、エトキシ等の各基)、アリール

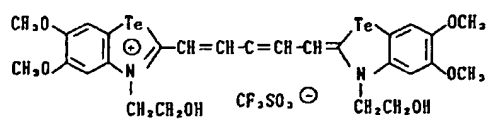


-35-

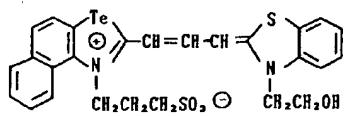
る。又環上にメチル基、フェニル基等の置換基を有することができる。

本発明において用いられる増感色素の代表的具体例を挙げるが、本発明に係る増感色素はこれらに限定されるものではない。

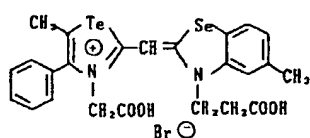
化合物 1



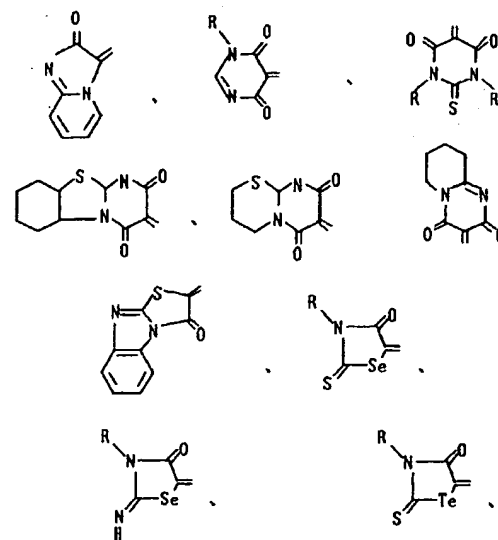
化合物 2



化合物 3



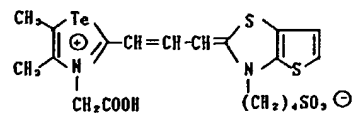
-37-



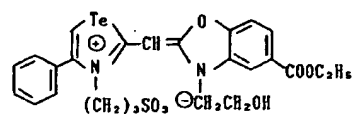
式中Rは酸性核を完成するに必要な一価の置換基であり、非置換アルキル基(例えばメチル基、エチル基等)、置換アルキル基(例えばメトキシエチル基、ヒドロキシエチル基、カルボキシエチル基、スルホエチル基、カルバモイルエチル基等)、アリール基(例えばフェニル基)、複素環基(例えばピリジル基、ベンゾチアゾリル基等)を挙げることができ

-38-

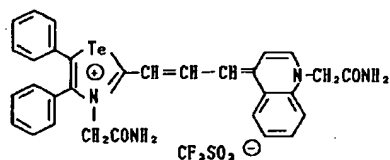
化合物 4



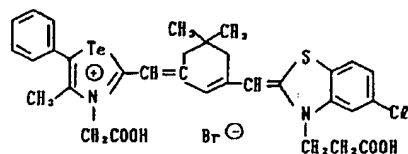
化合物 5



化合物 6

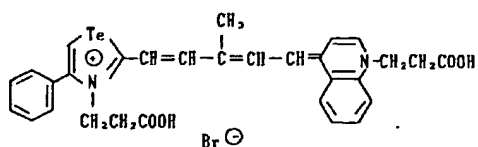


化合物 7

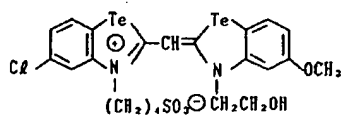


-38-

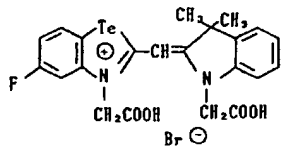
化合物 8



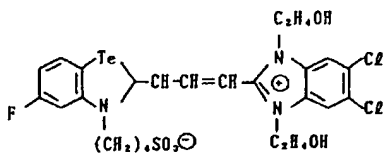
化合物 9



化合物 10

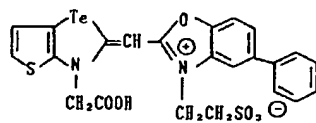


化合物 11

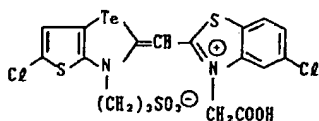


- 39 -

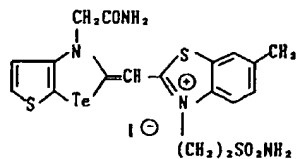
化合物 16



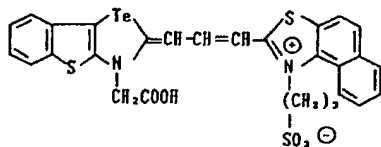
化合物17



化合物 18

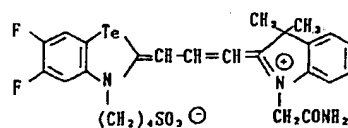


化合物 19

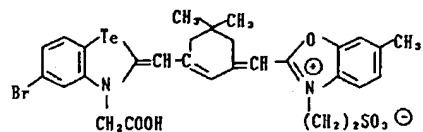


- 41 -

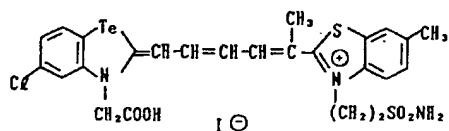
化合物 12



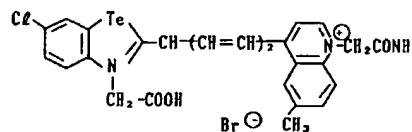
化合物 13



化合物 14

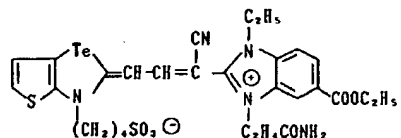


化合物 15

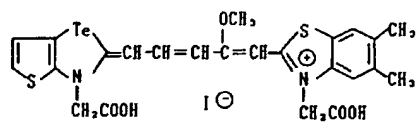


-40-

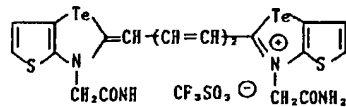
化合物 20



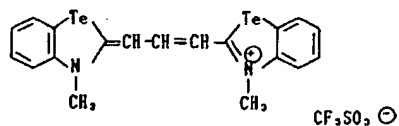
化合物 21



化合物 22

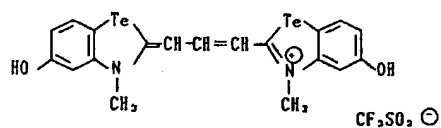


化合物 23

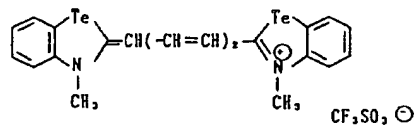


-42-

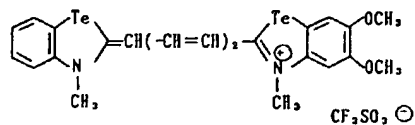
化合物 24



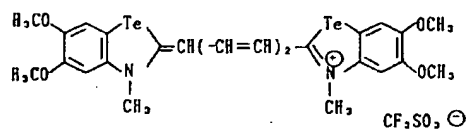
化合物 25



化合物 26

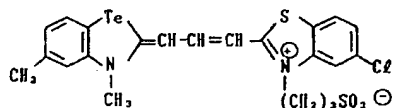


化合物 27

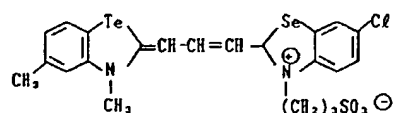


-43-

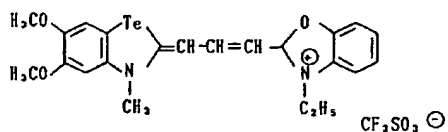
化合物 32



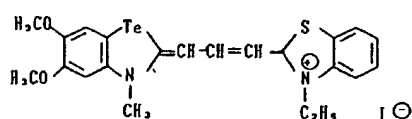
化合物 33



化合物 34

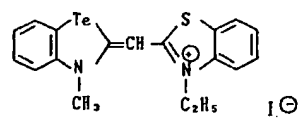


化合物 35

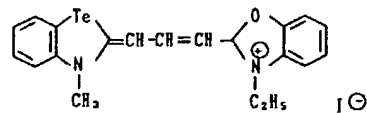


-45-

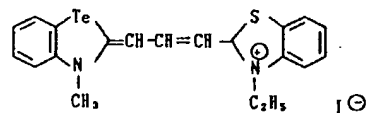
化合物 28



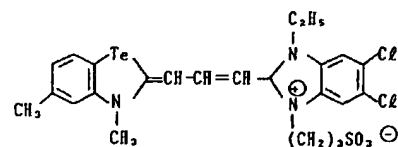
化合物 29



化合物 30

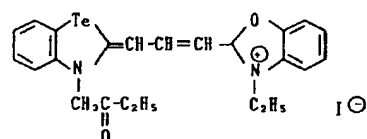


化合物 31

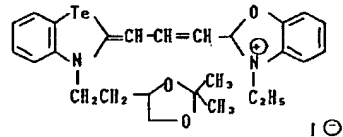


-44-

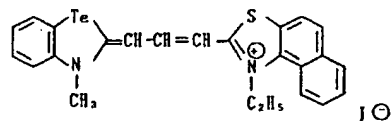
化合物 36



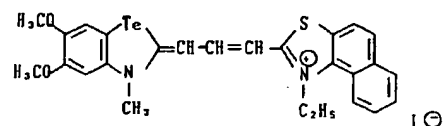
化合物 37



化合物 38

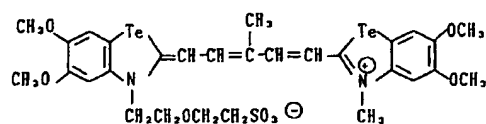


化合物 39

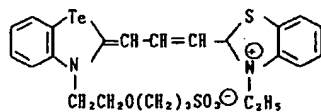


-46-

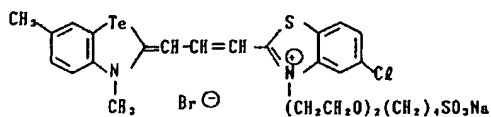
化合物 40



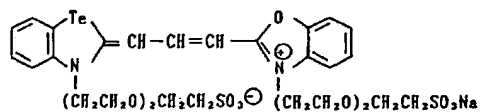
化合物 41



化合物 42

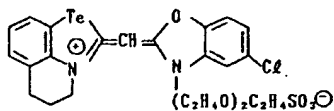


化合物 43

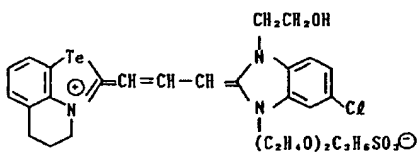


- 47 -

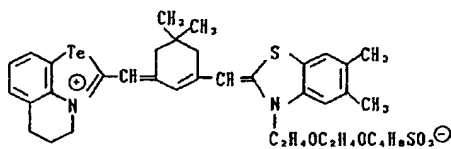
化合物 48



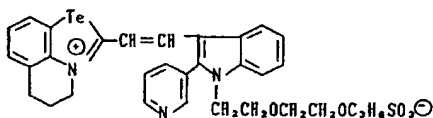
化合物 49



化合物 50

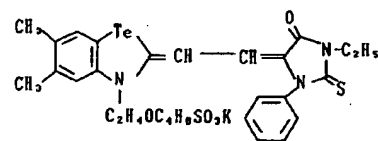


化合物 51

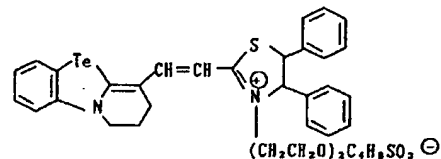


- 49 -

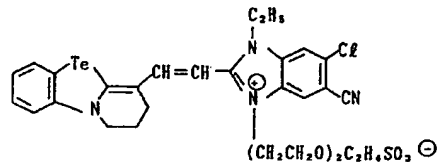
化合物 44



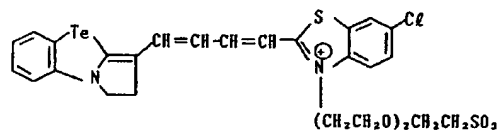
化合物 45



化合物 46

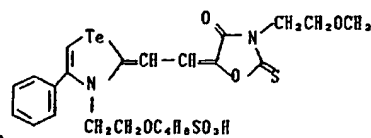


化合物 47

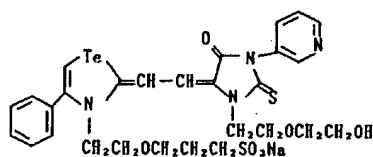


- 48 -

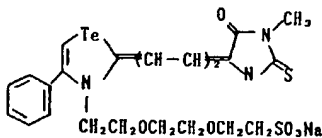
化合物 52



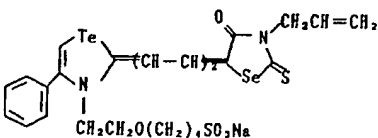
化合物 53



化合物 54

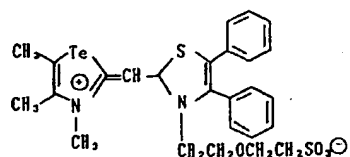


化合物 55

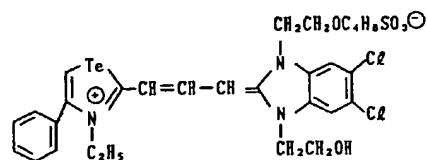


- 50 -

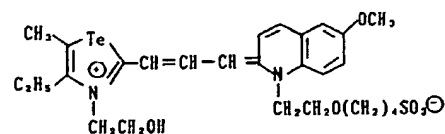
化合物 56



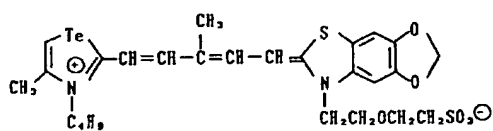
化合物 57



化合物 58

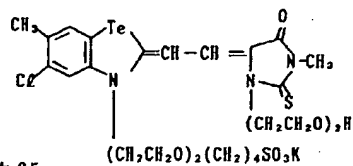


化合物 59

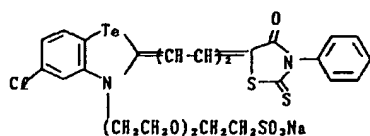


-51-

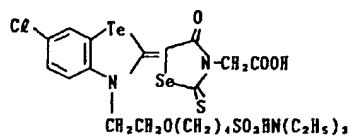
化合物 64



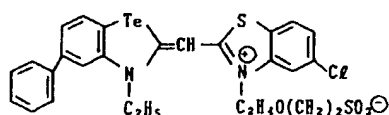
化合物 65



化合物 66

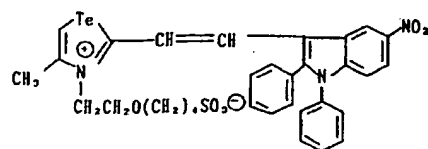


化合物 67

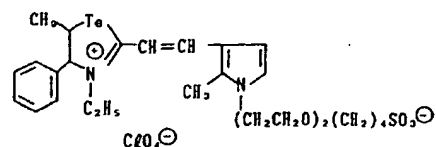


-53-

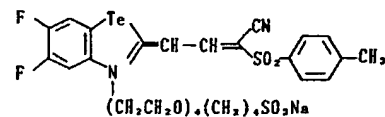
化合物 60



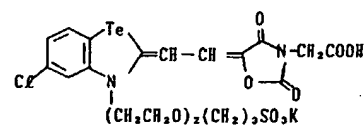
化合物 61



化合物 62

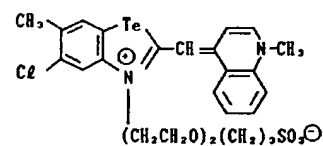


化合物 63

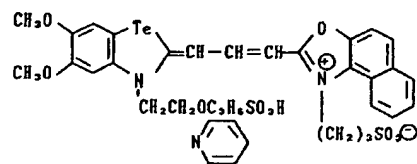


-52-

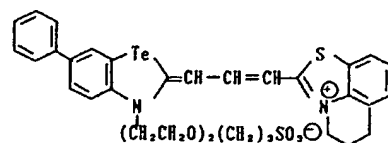
化合物 68



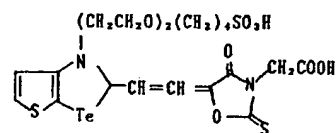
化合物 69



化合物 70

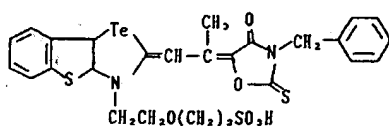


化合物 71

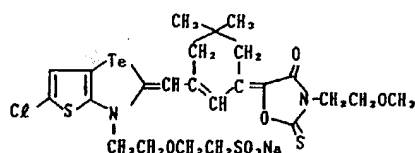


-54-

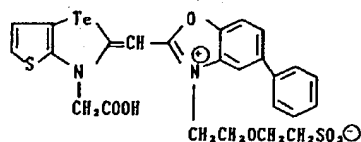
化合物 72



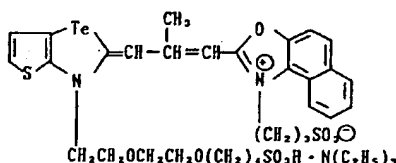
化合物 73



化合物 74



化合物 75



-55-

本発明に係る上記一般式〔I〕で示される化合物の合成は下記の特許・文献を参照することによって行える。

英国特許825,245号、同854,890号、同841,119号、仏国特許757,767号、米国特許1,846,302号、同2,345,094号、同2,369,646号、同2,378,783号、同2,385,815号、同2,478,366号、同2,810,121号、同2,238,231号、同2,213,995号、同2,503,776号、特開昭47-9678号、同60-78445号、ジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー、87巻1875-1889(1945)、エフ・エム・ハーマ著・シアニン・ダイズ・アンド・リレーデット・コンパウンズ(1964年インター・サイエンス・パブリシャーズ発刊)薬誌、68巻、191-194(1948)。

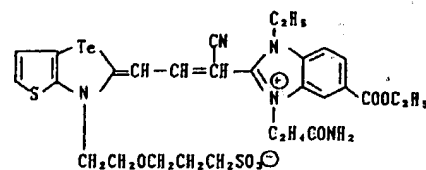
次に具体的な合成例を示すが上記一般式でされる他の化合物も下記の合成法に準じて合成することができる。

合成系

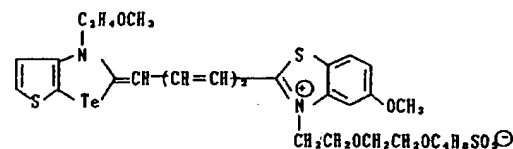
1. 例示化合物 2

アンヒドロ-3'-(2-ヒドロキシエチル)

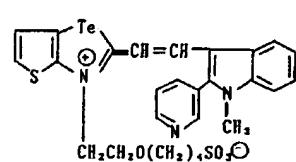
化合物 76



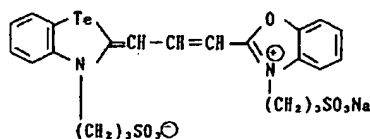
化合物 77



化合物 78



化合物 79



-56-

-3-(3-スルホプロピル)-ナフト〔1,2-d〕テルラゾロチアカルボシアニンヒドロキシド:

アンヒドロ-2-メチル-(3-スルホプロピル)ナフト〔1,2-d〕テルラゾリウムヒドロキシド4.2gおよび2-(2-アセトアニリドビニル)-3-(2-ヒドロキシエチル)-ベンゾチアゾリウムアイオダイド4.7gをジメチルホルムアミド25ml中に加え、更にトリエチルアミン2gを加えこの混合物を約60℃で1時間攪拌した。

室温まで冷却した後、エーテルを加えて生成物を沈殿させ、ろ過により単離し、メタノールから再結晶した。

収量1.2g

λ_{\max} 607nm

2. 例示化合物 32

アンヒドロ3'-エチル-3〔2-(3-スルホプロピルオキシ)エチル〕テルラチアカルボシアニンヒドロキシド:

2-ヒドロキシエチルトリフルオルメタンスルホナート1.9gとプロパンサルトル1.2gを混合し油

-57-

-315-

-58-

浴上120℃で1時間加熱した後、放冷した粘稠物に2-ノチルベンゾテルルアゾール2.4g及びクロホルム20mlを加え加熱攪拌還流2時間後、放冷した反応後にエーテルを加えて沈殿させた。

上澄みをデカンテーションで除いた残渣に2-(2-アセトアニリドビニル)-3-エチルベンゾチアゾリウムアイオグaid 4.5g、ジノチルホルムアミド20ml及びトリエチルアミン1.5gを加え60℃で2時間反応させた。放冷後、反応混合物にエーテルを加えて生成物を沈殿させ、ろ過により単離しメタノールから再結晶化した。

収量1.5g

λ_{\max} 581nm

本発明に用いる増感色素はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-5} モル $\sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは、 1×10^{-5} モル $\sim 2.5 \times 10^{-3}$ モル、特に好ましくは 4×10^{-5} モル $\sim 1 \times 10^{-3}$ モルの割合でハロゲン化銀写真乳剤中に含有される。増感色素は、更に他の増感色素または、強色増感剤と併用することもできる。

本発明に用いられる増感色素の乳剤への添加に

は、当業者でよく知られた方法を用いることができる。例えば、これらの増感色素は直接乳剤に分散することもできるし、あるいは、ピリジン、ノチルアルコール、エチルアルコール、ノチルセロソルブ、アセトン、またはこれらの混合物などの水可溶性溶媒に溶解し、あるいは水で希釈し、ないしは水の中で溶解し、これらの溶液の形で乳剤へ添加することでき、増感色素を乳剤へ添加する時期は、乳剤製造工程中のいかなる時期でもよいが、化学熟成中あるいは化学熟成後が好ましい。

また本発明に係るハロゲン化銀粒子は一般乳剤に対して施される各種の化学増感法を施すことができる。すなわち活性ゼラチン、水溶性金塩、水溶性白金塩、水溶性パラジウム塩、水溶性ロジウム塩、水溶性イリジウム塩等の貴金属増感剤、硫黄増感剤、セレン増感剤等のカルコゲン増感剤、還元増感剤等の化学増感剤等により単独あるいは併用して化学増感することができる。

前記カルコゲン増感剤とは硫黄増感剤、セレン増感剤、テルル増感剤の総称であるが、写真用とし

-59-

て用いるには硫黄増感剤、セレン増感剤が好ましい。

硫黄増感剤としては公知のものを用いることができる。例えば、チオ硫酸塩、アリルチオカルバミド、チオ尿素、アリルイソチオシアネート、シスチン、p-トリエントスルホン酸塩、ローグニンなどが挙げられる。その他、米国特許1,574,944号、同2,410,689号、同2,278,947号、同2,728,668号、同3,501,313号、同3,656,955号、西独出願公開(OLS)1,422,869号、特開昭56-24937号、同55-45016号等に記載されている硫黄増感剤も用いることができる。硫黄増感剤の添加量は、乳剤の感度を効果的に増大させるに十分な量でよい。この量は、含窒素複素環化合物の添加量、pH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で相当の範囲にわたって変化するが、目安としては、ハロゲン化銀1モル当たり約 10^{-7} モル \sim 約 10^{-1} モル程度が好ましい。

硫黄増感剤の代りにセレン増感剤を用いることができるが、セレン増感剤としては、アリルイソ

-60-

セレノシアネートの如き脂肪族イソセレノシアネート類、セレノ尿素類、セレノケトン類、セレノアミド類、セレノカルボン酸類及びエステル類、セレノホスフェート類、ジエチルセレナイド、ジエチルジセレナイド等のセレナイド類などを用いることができ、それらの具体例は、米国特許1,574,944号、同1,602,592号、同1,623,499号に記載されている。

添加量は硫黄増感剤と同様に広い範囲にわたって変化するが、目安としては、ハロゲン化銀1モル当たり約 10^{-7} モルから 10^{-1} モル程度が好ましい。

本発明において、金増感剤としては金の価数が+1価でも+3価でもよく多種の金化合物が用いられる。代表的な例としては塩化金酸塩、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジトリクロロゴールドなどが挙げられる。

金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが

-61-

-316-

-62-

目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり約 10^{-7} モルから 10^{-1} モルまでの範囲が好ましい。

金—ゼラチナートより金イオンを離脱させ、かつハロゲン化銀粒子への金イオン吸着を促進する化合物として好ましいものは、Rh, Pd, Ir, Pt 等の錯塩が効果的である。

具体的化合物としては $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{IrBr}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{RhCl}_6]$, $12\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられるが、特に好ましいのはテトラクロロパラジウム(II)酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$ である。添加量は金増感剤に対し化学量論比(モル比)で $10 \sim 100$ 倍の範囲が好ましい。

添加時期は、化学熟成の開始時、進行中、終了後の何れの工程でもよいが、好ましくは化学熟成進行中であり、特に好ましくは金増感剤の添加と同時にあるいはその前後である。

本発明においては更に還元増感を併用することも可能である。還元剤としては特に制限はないが、公知の塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ヒドラジン誘導体、ポリアミン等が挙げられる。

-83-

特に好ましい溶剤としてはチオシアネートおよびテトラメチルチオ尿素がある。また用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばチオシアネートの場合、好ましき量はハロゲン化銀 1 モル当たり $5 \text{ mg} \sim 1 \text{ g}$ の範囲である。

本発明で用いられるハロゲン化銀粒子にはその製造工程、保存中あるいは現像処理中のかよりの発生を防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で化学熟成の終了時種々の化合物を含有させてもよい。例えばアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロインダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類(特に 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール)など、またメルカプトピリミジン類、メルカプトトリアジン類、例えばオキサゾリンチオンのようなチオケトン化合物、更にはベンゼンチ

還元増感を行う時期はハロゲン化銀粒子の成長中に行うが、カルコゲン増感、金増感および本発明の Rh, Pd, Ir, Pt 等の貴金属化合物の中から選ばれる化合物による増感の終了後に行うことが好ましい。

また、本発明で用いられるハロゲン化銀粒子は、ハロゲン化銀溶剤の存在下に化学熟成を行うことによって著しく高感度化を達成せしめることができ好ましい。

本発明で用いられるハロゲン化銀溶剤としては、米国特許 3,271,157 号、同 3,531,289 号、同 3,574,628 号、特開昭 54-1019 号、同 54-15891 号等に記載された(a)有機チオエーテル類、特開昭 53-82408 号、同 55-77737 号、同 55-2982 号等に記載された(b)チオ尿素誘導体、特開昭 53-144319 号に記載された(c)酸素または硫黄原子と窒素原子とには挟まれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭 54-100717 号に記載された(d)イミダゾール類、(e)亜硫酸塩、(f)チオシアネート等が挙げられる。

-84-

オスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミド、ヒドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。これらの化合物は化学熟成時或は塗布前に添加するのが好ましい。

本発明によるハロゲン化銀乳剤のバインダーとしてはゼラチンを始め、種々の親水性コロイドが用いられる。ゼラチンとしてはゼラチンのみならず誘導体ゼラチンも包含され、誘導体ゼラチンとしては、ゼラチン酸無水物との反応生成物、ゼラチンとイソシアネートとの反応生成物、或いはゼラチンと活性ハロゲン原子を有する化合物との反応生成物等が包含される。ここにゼラチンとの反応に用いられる酸無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水安息香酸、無水酢酸、無水イサト酸、無水コハク酸等が含まれ、イソシアネート化合物としては、例えばフェニルイソシアネート、p-プロモフェニルイソシアネー

-85-

-317-

-86-

ト、p-クロロフェニルイソシアネート、p-トリ
ルイソシアネート、p-ニトロフェニルイソシア
ネート、ナフチルイソシアネート等を挙げること
ができる。更に活性ハロゲン原子を有する化合物
としては、例えばベンゼンスルホニルクロライド、
p-メトキシベンゼンスルホニルクロライド、p-
フェノキシベンゼンスルホニルクロライド、p-
ブロモベンゼンスルホニルクロライド、p-トル
エンスルホニルクロライド、m-ニトロベンゼン
スルホニルクロライド、m-スルホベンゾイルジ
クロライド、ナフタレン-β-スルホニルクロラ
イド、p-クロロベンゼンスルホニルクロライド、
3-ニトロ-4-アミノベンゼンスルホニルクロ
ライド、2-カルボキシ-4-ブロモベンゼンス
ルホニルクロライド、m-カルボキシベンゼンス
ルホニルクロライド、2-アミノ-5-メチルベ
ンゼンスルホニルクロライド、フタリルクロラ
イド、p-ニトロベンゾイルクロライド、ベンゾイ
ルクロライド、エチルクロロカーボネート、フロ
イルクロライド等が包含される。

-67-

アルデヒドの如きアルデヒド系化合物、およびそ
れらのアセタールあるいは重亜硫酸ソーダ付加物
のような誘導体化合物、メタンスルホン酸エステ
ル系化合物、エポキシ系化合物、アジリジン系化
合物、活性ハロゲン系化合物、マレイン酸イミド
系化合物、活性ビニル系化合物、カルボジイミド
系化合物、イソオキサゾール系化合物、N-メチ
ロール系化合物、イソシアネート系化合物、ある
いはクロム明パン、硫酸ジルコニウム等の無機硬
膜剤を挙げることができる。

本発明のハロゲン化銀乳剤には、塗布助剤、帯
電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止及び
写真性改良(例えば現像促進剤、硬調化、増感)な
ど種々の目的で種々の公知の界面活性剤を含んで
もよい。即ち、米国特許2,240,472号、同2,831,7
66号、同3,158,484号、同3,210,191号、同3,294,5
40号、同3,507,660号、英国特許1,012,495号、同
1,022,878号、同1,179,290号、同1,198,450号、米
国特許2,739,891号、同2,823,123号、同1,179,29
0号、同1,198,450号、同2,739,891号、同2,823,12

-69-

またハロゲン化銀乳剤を作成するために親水性
コロイドとして、前記の如き誘導体ゼラチン及び
通常の写真用ゼラチンの他、必要に応じてコロイ
ド状アルブミン、寒天、アラビアゴム、デキスト
ラン、アルギン酸、例えばアセチル含量19~26%
にまで加水分解されたセルロースアセテートの如
きセルロース誘導体、ポリアクリルアミド、イミ
ド化ポリアクリルアミド、カゼイン、例えばビニ
ルアルコール、ビニルシアノアセテートコポリマ
ーの如きウレタンカルボン酸基またはシアノアセ
チル基を含むビニルアルコールポリマー、ポリビ
ニルアルコール、ポリビニルピロリドン、加水分
解ポリビニルアセテート、蛋白質または飽和アシ
ル化蛋白質とビニル基を有するモノマーとの重合
で得られるポリマー、ポリビニルピリジン、ポリ
ビニルアミン、ポリアミノエチルメタクリレート、
ポリエチレンイミン等を使用することもできる。

乳剤の硬膜処理は常法に従って実施される。
使用される硬膜剤は、通常の写真用硬膜剤、例え
ばホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタル

-68-

3号、同3,068,101号、同3,415,649号、同3,666,47
8号、同3,756,828号、英国特許1,397,218号、同3,
113,816号、同3,411,413号、同3,473,174号、同3,
345,974号、同3,726,683号、同3,843,368号、ベ
ルギー特許731,126号、英国特許1,138,514号、同
1,159,825号、同1,374,780号、米国特許2,271,62
3号、同2,288,226号、同2,944,900号、同3,235,91
9号、同3,671,247号、同3,772,021号、同3,589,90
6号、同3,666,478号、同3,754,924号、西独出願公
開(OLS)1,961,683号及び特開昭50-117414号、同5
0-59025号、特公昭40-378号、同40-379号、同43-1
3822号に記載されている。例えばサポニン(ステ
ロイド系)、アルキレンオキサイド誘導体(例えば
ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコー
ル/ポリプロピレングリコール縮合物、ポリエチ
レングリコールアルキルまたはアルキルアリアル
エーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、
ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、
ポリアルキレングリコールアルキルアミンまたは
アミド類、シリコンのポリエチレンオキサイド

-318-

-70-

付加物類)、グリシドール誘導体(例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド)、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類、同じくウレタン類またはエーテル類などの非イオン性界面活性剤、トリテルペノイド系サポニン、アルキルカルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのようなカルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸またはリン酸エステル類、アルキルベタイン類、アミンイミド類、アミノキシド類などの両性界面活性剤、アルキルアミン塩類、脂肪族或は芳香族第4級アンモニウム塩類、

ビリジウム、イミダゾリウムなどの複素環第4級アンモニウム塩類及び脂肪族または複素環を含むスルホニウムまたはスルホニウム塩類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。

本発明のハロゲン化銀乳剤には、現像促進剤として、前記の界面活性剤の他に西独出願公開(OLS)2,002,871号、同2,445,611号、同2,360,878号、英国特許1,352,196号などに記載されているイミダゾール類、チオエーテル類、セレノエーテル類などを含有してもよい。

また本発明のハロゲン化銀乳剤をカラー用の感光材料に適用するには、本発明に係わる赤感性のハロゲン化銀乳剤、緑感性及び青感性に調節されたハロゲン化銀乳剤にシアン、マゼンタ及びイエローカプラーをそれぞれ組合わせて含有せしめる等カラー用感光材料に使用される手法及び素材を充当すればよく、カプラーは分子中にバラスト基とよばれる疎水基を有する非拉散性のものが望ましい。カプラーは銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。また色補正の効果

-71-

をもつカラーカプラー、或いは現像にともなって現像抑制剤を放出するカプラー(いわゆるDIRカプラー)を含んでもよい。更にカプラーはカップリング反応の生成物が無色であるようなカプラーでもよい。

黄色発色カプラーとしては公知の開鎖ケトンチレン系カプラーを用いることができる。これらのうちベンゾイルアセトアニリド系及びビバロイルアセトアニリド系化合物は有利である。

用い得る黄色発色カプラーの具体例は米国特許2,875,057号、同3,265,506号、同3,408,194号、同3,551,155号、同3,582,322号、同3,725,072号、同3,891,445号、西独特許1,547,888号、西独出願公開(OLS)2,213,461号、同2,219,917号、同2,261,361号、同2,414,006号、同2,263,875号などに記載されたものである。

マゼンタ発色カプラーとしてはピラズロン系化合物、インダズロン系化合物、シアノアセチル化合物などを用いることができ、特にピラズロン系化合物は有利である。用い得るマゼンタ発色カプ

-72-

ラーの具体例は、米国特許2,600,788号、同2,983,608号、同3,062,653号、同3,127,269号、同3,314,476号、同3,419,391号、同3,519,429号、同3,558,319号、同3,582,322号、同3,615,506号、同3,834,908号、同3,891,445号、西独特許1,810,464号、西独出願公開(OLS)2,468,665号、同2,417,945号、同2,418,959号、同2,424,467号、特公昭40-6031号などに記載のものである。

シアン発色カプラーとしては、フェノール系化合物、ナフトール系化合物などを用いることができる。

その具体例は米国特許2,369,929号、同2,434,272号、同2,474,293号、同2,521,908号、同2,895,826号、同3,034,892号、同3,311,476号、同3,458,315号、同3,476,563号、同3,583,971号、同3,591,383号、同3,767,411号、西独出願公開(OLS)2,414,830号、同2,454,329号、特開昭48-59838号に記載されたものである。

カラーカプラーとしては例えば米国特許3,476,560号、同2,521,908号、同3,034,892号、

-73-

-319-

-74-

特公昭44-2018号、同38-22335号、同42-11304号、同44-32461号、特願昭49-98469号、同50-118029号、西独出願公開(OLS)2,418,959号に記載のものを使用できる。

D I R カプラーとしては、米国特許3,227,554号、同3,617,291号、同3,701,783号、同3,790,384号、同3,632,345号、西独出願公開(OLS)2,414,006号、同2,454,301号、同2,454,329号、英国特許953,454号、特願昭50-146570号に記載されたものが使用できる。

D I R カプラー以外に、現像にともなう現像制御剤を放出する化合物を、感光材料中に含んでもよく、例えば米国特許3,297,445号、同3,379,529号、西独出願公開(OLS)2,417,914号に記載のものが使用できる。その他、特開昭55-85549号、同57-94752号、同56-65134号、同56-135841号、同54-130716号、同56-133734号、同56-135841号、米国特許4,310,618号、英国特許2,083,640号、リサーチ・ディスクロージャー18360(1979年)、14850(1980年)、19033(1980年)、19146(1980年)、20525

-75-

アセテート等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とを混合して用いてもよい。

カプラーがカルボン酸、スルホン酸の如き酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入させる。

これらのカプラーは、一般にハロゲン化銀乳剤層中の銀1モル当り 2×10^{-2} モル乃至 5×10^{-1} モル、好ましくは 1×10^{-2} モル乃至 5×10^{-1} モル添加される。

本発明に用いて作られる感光材料は色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよく、その具体例は米国特許2,360,290号、同2,336,327号、同2,403,721号、同2,418,613号、同2,675,314号、同2,701,197号、同2,704,713号、同2,728,659号、同2,732,300号、同2,735,765号、特開昭50-92988号、同50-92989号、同50-93928号、同50-110337号、特公昭50-23813号等に記載されている。

-77-

(1981年)、21728(1982年)に記載されたカプラーも使用することができる。

上記のカプラーは同一層に二種以上含むこともできる。また同一の化合物を異なる2つ以上の層に含んでもよい。

カプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには、公知の方法例えば米国特許2,322,027号に記載の方法などが用いられる。例えばフタル酸アルキルエステル(ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど)、リン酸エステル(ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート)、クエン酸、エステル(例えばアセチルクエン酸トリブチル)、安息香酸エステル(例えば安息香酸オクチル)、アルキルアミド(例えばジエチルラウリルアミド)など、または沸点約30℃乃至150℃の有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルブチルケトン、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブ

-76-

帯電防止剤としてはジアセチルセルロース、ステレン-パーフルオロアルキルソジウムマレエート共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重合体とp-アミノベンゼンスルホン酸との反応物のアルカリ塩等が有効である。マット剤としてはポリメタクリル酸メチル、ポリステレン及びアルカリ可溶性ポリマーなどが挙げられる。また更にコロイド状酸化珪素の使用も可能である。また膜物性を向上するために添加するラテックスとしてはアクリル酸エステル、ビニルエステル等と他のエチレン基を持つ単量体との共重合体を挙げる事ができる。ゼラチン可塑剤としてはグリセリン、グリコール系化合物を挙げる事ができ、増粘剤としてはステレン-マレイン酸ソーダ共重合体、アルキルビニルエーテル-マレイン酸共重合体等が挙げられる。

上記のようにして調製されたハロゲン化銀乳剤を用いて作られる感光材料の支持体としては、例えば、例えばバライタ紙、ポリエチレン被覆紙、ポリプロピレン合成紙、ガラス板、セルロースア

-320-

-78-

セテート、セルロースナイトレート、ポリビニルアセタール、ポリプロピレン、例えばポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、ポリスチレン等がありこれらの支持体は、それぞれの感光材料の使用目的に応じて適宜選択される。

これらの支持体は必要に応じて下引加工が施される。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いて作られた感光材料は露光後通常用いられる公知の方法により現像処理することができる。

黑白現像液は、ヒドロキシベンゼン類、アミノフェノール類、アミノベンゼン類等の現像主薬を含むアルカリ溶液であり、その他アルカリ金属塩の亜硫酸塩、炭酸塩、重亜硫酸塩、臭化物及び沃臭物等を含むことができる。また該感光材料がカラー用の場合には通常用いられる発色現像法で発色現像することができる。反転法ではまず黑白ネガ現像液で現像し、次いで白色露光を与えるか、或いはカブリ剤を含有する浴で処理し、更に発色現像主薬を含むアルカリ現像液で発色現像する。

-79-

造した。

〔EM-1製造法〕

平均粒径 $0.40\mu\text{m}$ の沃臭化銀粒子(4モル%の沃化銀を含む)0.29モルを含む乳剤を蒸留水1000ml(25%アンモニア30mlを含む)に分散させてから、メタノール95mlを添加し、50℃において、0.47モル/lの硝酸銀水溶液1000mlと、必要十分な臭化カリウムと沃化カリウムの混合水溶液(4モル%の沃化カリウムを含む)とをコントロールダブルジェット法で、pAgを8.4に制御しながら40分間で添加することにより製造した。

次に常法により脱塩したのち、ゼラチンを加えて再溶解した。電子顕微鏡観察の結果、EM-1は、(100)結晶面からなるほぼ完全な6面体を含むものであった。

〔EM-2製造法〕

上記〔EM-1製造法〕において、pAg8.4をpAg10.0に変更した他は、全く同じ方法で製造した。

電子顕微鏡観察の結果、EM-2は(111)結晶面からなるほぼ完全な正八面体を含むものであった。

-81-

処理方法については特に制限はなくあらゆる処理方法が適用できるが、例えばその代表的なものとしては、発色現像後、漂白定着処理を行い必要に応じてさらに水洗、安定処理を行う方式、あるいは発色現像後、漂白と定着を分離して行い必要に応じてさらに水洗、安定処理を行う方式を適用することができる。

本発明に係る感光材料は、多くの用途に適用できる。例えば白黒一般用、Xレイ用、カラー用、赤外用、マイクロ用、銀色素漂白法用、反転用、拡散転写法用等の種々の用途に供し得る。

また多層カラー感光材料に適用する場合は、当該分野でよく知られている種々の層構成、すなわち順層、逆層その他あらゆる層構成に適用できる。

【実施例】

次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

実施例-1

以下に記す製法で乳剤EM-1、EM-2及びEM-3を製

-80-

〔EM-3製造法〕

上記〔EM-1製造法〕において、pAg8.4をpAg10.0に変更し、また、メタノール95mlの代わりに、同量の1-フェニル-5-ノルカプトテトラゾール0.1%メタノール溶液を添加した他は、全く同じ方法で製造した。

電子顕微鏡観察の結果、EM-3は、(110)結晶面からなるほぼ完全な変形12面体を含むものであった。

前記のようにしてえられた乳剤EM-1、EM-2及びEM-3を夫々4分割し、化学増感温度50℃で例示化合物2,4,34,42の増感色素を第1表に示す所定量を添加し、金-硫黄増感を施した。熟成時間は、出来るだけ、低カブリで、かつ、高感度が得られるように調節した。増感処理を終了後、4-ヒドロキシ-6-ノチル-1,3,3a-テトラザインデンの1.0重量%水溶液の20mlを夫々に加え、安定化し、下記のマゼンタカプラーAの乳化物を加えた。カプラーAの乳化物は、該カプラーA100gに酢酸エチル300ml、及びジブチルフタレート100mlを加えて溶解し、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを加え、ホモジナイ

-321-

-82-

ザーで10%のセラチン水溶液1kg中に乳化分散して得られたものを用いた。更に塗布助剤及び硬膜剤を加えて完成した乳剤をセルローズトリアセートフィルムベース上に塗布銀量が2.0g/m²になるように塗布し、乾燥して試料No.1~12を得た。

このフィルム試料を色温度5400°Kの光源をもつ感光計を用いて光源に緑色フィルターをつけて光楔露光した。露光後、下記処方の現像を行い、漂白、定着後、乾燥して発色したマゼンタ色素像の温度測定を行い、感度、カブリ、最高温度を測定した。感度を決定した光学温度の基準点は、カブリ+0.10の点とした。また感度は試料No.1の感度を100とした相対値で示す。得られた結果を第1表に示す。

現像處理處方

1. カラー現像	3分15秒(38℃)
2. 漂白	6分30秒
3. 水洗	3分15秒
4. 定着	6分30秒
5. 水洗	3分15秒
6. 安定化	3分15秒

- 83 -

チオ硫酸アンモニウム (70%)	175.0ml
重亜硫酸ナトリウム	4.6g
水を加えて1ℓとする。	

安定液

ホルマリン 8ml

水を加えて1ℓとする。



各工程に用いた処理液組成は下記のものである。

カラー現像液

ニトリロ三酢酸ナトリウム	1.0g
亜硫酸ナトリウム	4.0g
炭酸ナトリウム	30.0g
臭化カリウム	1.4g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4g
4-(N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ)	
-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5g

水を加えて1ℓとする。

漂白液

臭化アンモニウム	160.0g
アンモニア水(28%)	25.0ml
エチレンジアミン-四酢酸ナトリウム鉄塩	130.0g
氷酢酸	14.0ml

水を加えて1ℓとする。

定着液

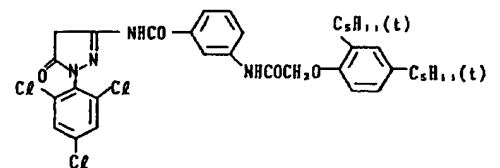
テトラポリリン酸ナトリウム	2.0g
亜硫酸ナトリウム	4.0g

-84-

第 1 表

試料 No.	乳剤	増感色素 (添加量 5×10^{-5} モル /モル Agx)	感 度	カブリ	最高濃度
1	EM-1	例示化合物 2	100	0.14	1.05
2	"	" 4	100	0.11	1.07
3	"	" 34	102	0.14	1.11
4	"	" 42	90	0.15	0.95
5	EM-2	" 2	91	0.11	1.05
6	"	" 4	101	0.10	1.19
7	"	" 34	103	0.10	1.14
8	"	" 42	88	0.13	0.98
9	EM-3	" 2	98	0.10	1.15
10	"	" 4	101	0.08	1.28
11	"	" 34	104	0.11	1.27
12	"	" 42	95	0.12	1.20

マゼンタカプラーA



- 85 -

実施例-2

実施例-1で得られた乳剤EM-1、EM-2及びEM-3を夫々4分割し、化学熟成温度54℃で、例示化合物43、69、75、79の増感色素を第2表にあるような所定量添加し金-硫黄増感を施した。熟成時間は、出来るだけ低カブリで、かつ高感度が得られるように調整した。増感処理終了後、4-ヒドロキシ-8-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンの1.0重量%水溶液を夫々に加え、安定化し、下記のシアンカブラーBの乳化物を加えた。カブラーBの乳化物は、該カブラーB100gに酢酸エチル300ml及びジブチルフタレート100mlを加えて、溶解し、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを加え、ホモジナイザーで10%のゼラチン水溶液1kg中に乳化分散して得られたものをを用いた。更に、塗布助剤及び硬膜剤を加えて完成した乳剤をセルローズトリアセテートフィルムベース上に塗布銀量が、 $2.0\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布し、乾燥して試料No.13~24を得た。

このフィルム試料を色温度5400°Kの光源をもつ感光計を用いて光源に赤色フィルターをつけて

光楔露光した。露光後、実施例-1記載の処方により現像を行い、漂白、定着後、乾燥して発色したシアン色素像の濃度測定を行い、感度、カブリ、最高濃度を測定した。感度を決定した光学濃度の基準点は、カブリ+0.10の点とした。また、感度は試料No.13の感度を100とした相対値で示す。得られた結果を第2表に示す。

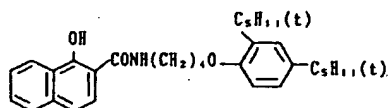


-87-

第2表

試料 No.	乳剤	増感色素 (添加量 5×10^{-5} モル /モルAgx)	感度	カブリ	最高濃度
13	EM-4	例示化合物 43	100	0.14	1.05
14	"	" 69	101	0.12	1.05
15	"	" 75	90	0.10	1.10
16	"	" 79	92	0.16	1.02
17	EM-5	" 43	104	0.10	1.08
18	"	" 69	98	0.12	1.02
19	"	" 75	98	0.10	1.08
20	"	" 79	90	0.12	1.05
21	EM-6	" 43	108	0.12	1.10
22	"	" 69	110	0.10	1.10
23	"	" 75	92	0.10	1.16
24	"	" 79	96	0.14	1.15

シアンカブラーB



-89-

-88-

第1表および第2表より明らかなように比較例に比して、本発明に於る(110)面を有するハロゲン化銀粒子と増感色素の組み合わせは、感度、カブリを同水準に維持した上で、最大濃度(D_{max})の増大をなしており、省銀化を行う上で優れている。

出願人 小西六写真工業株式会社

手続補正書

昭和61年12月10日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第47906号

2. 発明の名称

色素を含有する(110)面ハロゲン化銀
写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目28番2号

名称 (127) 小西六写真工業株式会社

代表取締役 井手 恵 生

連絡先

〒191

東京都日野市さくら町1番地

小西六写真工業株式会社(電話0425-83-1521)

特 許 部

4. 補正命令の日付

自 発

61.12.20

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

6. 補正の内容

明細書を下記の通り補正します。

頁	行	補 正 前	補 正 後
22	11	環構成として	環構成原子として
25	11	一般式〔B〕と同義	一般式〔D〕におけるR ₁ 及びR ₂ と同義
28	10	あるいは、X及びZは、それぞれ	あるいは、それぞれ
26	11	X及びZの少くとも1つは、	E及びFの少くとも1つは、
44	化合物29		
44	化合物30		
44	化合物31		

-2-

頁	行	補 正 前	補 正 後
45	化合物33		
45	化合物34		
45	化合物35		
46	化合物36		
46	化合物37		
47	化合物41		
52	化合物82		

-3-

頁	行	補 正 前	補 正 後
57	18	合成系	合成例
(57	20)	アンヒドロ-3'-(2-ヒド	アンヒドロ-3-(3-スルホプロ
~(58	1)	ロキシエチル)-3	ピル)-3'-(2-ヒドロキシエチ
		-(3-スルホプロピル)-	ル)-
58	15	2. 例示化合物32	2. 例示化合物41
81	17	pH 8.4を	粒子成長に伴いpH 9.0から
81	18	に変更した他は、	へ連続的に変化させた以外は、
82	11	物2, 4, 34, 42の	物43, 69, 75, 79の
86	(第1表)		
		例示化合物 2	例示化合物 43
		" 4	" 69
		" 34	" 75
		" 42	" 79
		" 2	" 43
		" 4	" 69
		" 34	" 75
		" 42	" 79
		" 2	" 43
		" 4	" 69
		" 34	" 75
		" 42	" 79
87	3	例示化合物43,	例示化合物2,
87	4	69, 75, 79の	4, 35, 42の

-4-

頁	行	補 正 前		補 正 後	
89	〔 第2表 〕	例示化合物	43	例示化合物	2
		"	69	"	4
		"	75	"	34
		"	79	"	42
		"	43	"	2
		"	69	"	4
		"	75	"	34
		"	79	"	42
		"	43	"	2
		"	69	"	4
		"	75	"	34
		"	79	"	42